

①⑨ RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①⑪ N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 773 474

②① N° d'enregistrement national : **98 00251**

⑤① Int Cl⁶ : A 61 K 7/13

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 13.01.98.

③⑦ Priorité :

⑦① Demandeur(s) : L'OREAL Societe anonyme — FR.

⑦② Inventeur(s) : LANG GERARD et COTTERET JEAN.

④③ Date de mise à la disposition du public de la
demande : 16.07.99 Bulletin 99/28.

⑤⑥ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule*

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : L'OREAL.

⑤④ **COMPOSITION TINCTORIALE ET PROCEDES DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES LA METTANT EN
OEUVRE.**

⑤⑦ La présente demande concerne une composition cos-
métique destinée à la teinture par oxydation des fibres kéra-
tiniques, en particulier des cheveux humains comprenant
dans un support approprié pour la teinture des fibres
kératiniques:

- (a) au moins une enzyme de type laccase;
 - (b) au moins un agent de conditionnement des fibres ké-
ratiniques insoluble dans les milieux aqueux;
 - (c) au moins un colorant d'oxydation;
- ainsi que les procédés de teinture mettant en oeuvre
cette composition.

FR 2 773 474 - A1



COMPOSITION TINCTORIALE ET PROCEDES DE TEINTURE DES FIBRES KERATINIQUES LA METTANT EN OEUVRE

- 5 La présente invention a trait à une composition de teinture par oxydation des fibres kératiniques comprenant au moins une enzyme de type laccase, au moins un colorant d'oxydation et au moins un agent de conditionnement des fibres kératiniques insoluble dans les milieux aqueux ainsi que ses utilisations pour la teinture des fibres kératiniques en particulier des cheveux humains.
- 10 Il est connu de teindre les fibres kératiniques et en particulier les cheveux humains avec des compositions tinctoriales contenant des précurseurs de coloration d'oxydation, en particulier des ortho ou paraphénylènediamines, des ortho ou paraaminophénols, des bases hétérocycliques, appelés généralement bases d'oxydation. Les précurseurs de coloration d'oxydation, ou bases
- 15 d'oxydation, sont des composés incolores ou faiblement colorés qui, associés à des produits oxydants, peuvent donner naissance par un processus de condensation oxydative à des composés colorés et colorants.
- 20 On sait également que l'on peut faire varier les nuances obtenues avec ces bases d'oxydation en les associant à des coupleurs ou modificateurs de coloration, ces derniers étant choisis notamment parmi les métadiamines aromatiques, les métaaminophénols, les métadiphénols et certains composés hétérocycliques.
- 25 La variété des molécules mises en jeu au niveau des bases d'oxydation et des coupleurs, permet l'obtention d'une riche palette de couleurs.
- 30 La coloration dite "permanente" obtenue grâce à ces colorants d'oxydation, doit par ailleurs satisfaire un certain nombre d'exigences. Ainsi, elle doit être sans inconvénient sur le plan toxicologique, elle doit permettre d'obtenir des nuances dans l'intensité souhaitée et présenter une bonne tenue face aux agents extérieurs (lumière, intempéries, lavage, ondulation permanente, transpiration, frottements).
- 35 Les colorants doivent également permettre de couvrir les cheveux blancs, et être enfin les moins sélectifs possible, c'est à dire permettre d'obtenir des écarts de coloration les plus faibles possible tout au long d'une même fibre kératinique, qui peut être en effet différemment sensibilisée (i.e. abîmée) entre sa pointe et sa racine.
- 40 La coloration d'oxydation des fibres kératiniques est généralement réalisée en milieu alcalin, en présence de peroxyde d'hydrogène. Toutefois, l'utilisation des milieux alcalins en présence de peroxyde d'hydrogène présentent pour inconvénient d'entraîner une dégradation non négligeable des fibres, ainsi qu'une décoloration importante des fibres kératiniques qui n'est pas toujours souhaitable.
- 45 La coloration d'oxydation des fibres kératiniques peut également être réalisée à l'aide de systèmes oxydants différents du peroxyde d'hydrogène tels que des systèmes enzymatiques. Ainsi il a déjà été proposé dans le brevet US 3251742,

les demandes de brevet FR-A-2 112 549, FR-A-2 694 018, EP-A-0 504 005, WO95/07988, WO95/33836, WO95/33837, WO96/00290, WO97/19998 et WO97/19999 de teindre les fibres kératiniques avec des compositions comprenant au moins un colorant d'oxydation en association avec des enzymes du type laccase ; lesdites compositions étant mises en contact avec l'oxygène de l'air. Ces formulations de teinture, bien qu'étant mises en œuvre dans des conditions n'entraînant pas une dégradation des fibres kératiniques comparable à celle engendrée par les teintures réalisées en présence de peroxyde d'hydrogène, conduisent à des colorations encore insuffisantes à la fois sur le plan de l'homogénéité de la couleur répartie le long de la fibre (« unisson »), sur le plan de la chromaticité (luminosité) et de la puissance tinctoriale.

La présente invention a pour but de résoudre les problèmes évoqués ci-dessus.

La Demanderesse a découvert de façon surprenante de nouvelles compositions contenant au moins comme système oxydant une enzyme du type laccase et au moins un agent de conditionnement insoluble dans les milieux aqueux particulier que l'on définira plus en détail ci-dessous, pouvant constituer en présence d'au moins un colorant d'oxydation, des formulations de teinture prêtes à l'emploi conduisant à des colorations plus homogènes, plus puissantes et plus chromatiques sans engendrer de dégradation significative, ni de décoloration des fibres kératiniques, peu sélectives et résistant bien aux diverses agressions que peuvent subir les cheveux

Ces découvertes sont à la base de la présente invention.

La présente invention a donc pour premier objet une composition prête à l'emploi, destinée à la coloration par oxydation des fibres kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines et plus particulièrement les cheveux humains, comprenant dans un support approprié pour les fibres kératiniques :

- (a) au moins une enzyme du type laccase ;
- (b) au moins un agent de conditionnement insoluble dans les milieux aqueux.
- (c) au moins un colorant d'oxydation.

La ou les laccases utilisées dans les compositions oxydantes conformes à l'invention peuvent notamment être choisies parmi les laccases d'origine végétale, d'origine animale, d'origine microbienne ou obtenue par biotechnologie.

Parmi les laccases d'origine végétale utilisables selon l'invention, on peut citer les laccases produites par des végétaux effectuant la synthèse chlorophyllienne telles qu'indiquées dans la demande FR-A-2 694 018 comme celles que l'on retrouve dans les extraits des Anacardiacees ou des Podocarpacees, de Rosmarinus off., de Solanum tuberosum, d'Iris sp., de Coffea sp., de Daucus carota, de Vinca minor, Persea americana, Catharethus roseus, Musa sp., Malus pumila, Gingko biloba, Monotropa hypopitys (sucepin).

Parmi les laccas s d'origine microbienne ou obtenues par biotechnologie utilisables selon l'invention, on peut citer les laccases d'origine fongiqu comme

la Polyporus versicolor laccase, la Rhizoctonia praticola laccase et la Rhus vernicifera laccase indiquées dans les demandes FR-A-2 112 549 et EP-A-504005 ; celles décrites dans les demande de brevet WO95/07988, WO95/33836, WO95/33837, WO96/00290, WO97/19998 et WO97/19999, dont le
5 contenu fait partie intégrante de la présente description comme par exemple celles du type Scytalidium laccase, Polyporus pinsitus laccase, Myceliophthora thermophila laccase, , Rhizoctonia solani laccase, Pyricularia Orizae laccase ou leurs variantes.

10 On choisira plus préférentiellement les laccases d'origine microbienne ou celles obtenues par biotechnologie.

L'activité enzymatique des laccases de l'invention peut être définie à partir de l'oxydation de syringaldazine en condition aérobie comme indiquée dans la
15 demande WO9737633. L'unité Lacu correspond à la quantité d'enzyme catalysant la conversion de 1mmole de syringaldazine par minute à pH5,5 à 30°C. L'unité u correspond à la quantité d'enzyme produisant un delta d'absorbance à 530 nm de 0,001 par minute en utilisant le syringaldazine comme substrat, à 30°C et à pH 6,5.

20 Les quantités de laccase utilisées dans les compositions de l'invention variera en fonction de la nature de la laccase choisie et de l'application cosmétique ou dermatologique envisagée. De façon préférentielle, elles varieront de préférence de 0,5 à 200 Lacu.(soit 10000 à $4 \cdot 10^6$ unités u) pour 100g de composition.

25 Les agents de conditionnement peuvent se présenter sous forme liquide, semi-solide ou solide tels que par exemple des huiles, des cires ou des gommes.

30 Selon l'invention, les agents de conditionnement peuvent être choisis par exemple parmi les poly- α -oléfines, les huiles fluorées, les cires fluorées, les gommes fluorées et les esters d'acides gras .

Les poly- α -oléfines sont en particulier :

35 - de type polybutène, hydrogéné ou non, et de préférence polyisobutène, hydrogéné ou non.

On utilise de préférence les oligomères d'isobutylène de poids moléculaire inférieur à 1000 et leurs mélange avec des polyisobutylènes de poids moléculaire
40 supérieur à 1000 et de préférence compris entre 1000 et 15000.

A titre d'exemples de poly- α -oléfines utilisables dans le cadre de la présente invention, on peut plus particulièrement mentionner les produits vendus sous le nom de PERMETHYL 99 A, 101 A , 102 A , 104 A (n=16) et 106 A (n=38) par la
45 Société PRESERSE Inc, ou bien encore les produits vendus sous le nom de ARLAMOL HD (n=3) par la Société ICI (n désignant le degré de polymérisation),

- de type polydécène, hydrogéné ou non.

De tels produits sont vendus par exemple sous les dénominations ETHYLFLO par la société ETHYL CORP., et d'ARLAMOL PAO par la société ICI.

- 5 Les esters d'acides gras sont par exemple les palmitates d'éthyle et d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-héxyle, le palmitate de 2-octyldécyle, les myristates d'alkyles tels que le myristate d'isopropyle, de butyle, de cétyle, de 2-octyldodécyle, le stéarate d'hexyle, le stéarate de butyle, le malate de dioctyle, le laurate d'hexyle, le laurate de 2-hexyldécyle et l'isononate d'isononyle,
- 10 Les huiles fluorées, les cires fluorées, les gommes fluorées sont par exemple les perfluoropolyéthers décrits notamment dans la demande de brevet EP-A-486135 et les composés fluorohydrocarbonés décrites notamment dans la demande de brevet WO 93/11103. L'enseignement de ces deux demandes est totalement
- 15 inclus dans la présente demande à titre de référence.
- Le terme de composés fluorohydrocarbonés désigne des composés dont la structure chimique comporte un squelette carboné dont certains atomes d'hydrogène ont été substitués par des atomes de fluor.
- 20 Les perfluoropolyéthers sont par exemple vendus sous les dénominations commerciales FOMBLIN par la société MONTEFLUOS et KRYTOX par la société DU PONT.
- 25 Parmi les composés fluorohydrocarbonés, on peut également citer les esters d'acides gras fluorés tels que le produits vendu sous la dénomination NOFABLE FO par la société NIPPON OIL.
- 30 Selon l'invention, les agents de conditionnement peuvent être choisis parmi les huiles végétales telles que l'huile de jojoba, l'huile d'avocat ou bien les cires naturelles telles que la cire de carnauba ou la cire de pomme.
- Selon l'invention, les agents de conditionnement peuvent être choisis parmi les silicones insolubles habituellement utilisées pour améliorer les propriétés cosmétiques des cheveux traités par des formulations capillaires à savoir
- 35 notamment celles décrites dans les demandes de brevets EP-A- 0181773 et EP-A-0473508.
- Il est bien entendu possible de mettre en œuvre des mélanges de silicones.
- 40 Ainsi, selon la présente invention, il est possible d'utiliser toute silicone connue en soi, qu'il s'agisse d'une huile, d'une résine ou bien encore d'une gomme de silicone. Les silicones sont des polymères ou oligomères organosiliciés à structure linéaire ou cyclique, ramifiée ou réticulée, de poids moléculaire variable,
- 45 obtenus par polymérisation et/ou polycondensation de silanes convenablement fonctionnalisés, et constitués pour l'essentiel par une répétition de motifs principaux dans lesquels les atomes de silicium sont reliés entre eux par des atomes d'oxygène (liaison siloxane), des radicaux hydrocarbonés éventuellement

substitués étant directement liés par l'intermédiaire d'un atome de carbone sur lesdits atomes de silicium. Les radicaux hydrocarbonés les plus courants sont les radicaux alkyles et en particulier méthyle, les radicaux fluoroalkyles, les radicaux aryles et en particulier phényle, et les radicaux alcényles et en particulier vinyle; d'autres types de radicaux susceptibles d'être liés soit directement, soit par l'intermédiaire d'un radical hydrocarboné, à la chaîne siloxanique sont notamment l'hydrogène, les halogènes et en particulier le chlore, le brome ou le fluor, les thiols, les radicaux alcoxy, les radicaux polyoxyalkylènes (ou polyéthers) et en particulier polyoxyéthylène et/ou polyoxypropylène, les radicaux hydroxyles ou hydroxyalkyles, des groupements amphotères ou bétaïniques, des groupements anioniques tels que carboxylates, thioglycolates, sulfosuccinates, thiosulfates, phosphates et sulfates, cette liste n'étant bien entendu nullement limitative (silicones dites "organomodifiées"). D'une manière générale, les silicones utilisables dans le cadre de la présente invention sont celles qui sont notamment décrites dans "Encyclopedia of Chemical Technology, Kirk-Othmer, Third Edition, 1982, volume 20, pp. 922 et suivantes" et dans "Chemistry and Technology of Silicones, Walter NOLL, Academic Press Inc, San Diego California, 1968". Il est également possible d'utiliser des copolymères blocs linéaires comprenant dans leur chaîne principale des segment polysiloxaniques, comme par exemple des copolymères blocs polysiloxane-polyoxyalkylène ou bien encore polysiloxane-polyuréthane et/ou polyurée. Le poids moléculaire moyen des silicones utilisables selon l'invention peut varier entre 100 et plusieurs millions, de préférence entre 1000 et 1 000 000. Selon la présente invention, on peut bien entendu soit utiliser une seule et même silicone soit, mettre en œuvre plusieurs silicones différentes.

A titre d'exemples de silicones utilisables dans les compositions détergentes selon l'invention, on peut notamment citer les polydialkylsiloxanes, les polyalkylarylsiloxanes, les polydiaryldialkylsiloxanes et d'une manière encore plus générale tous les organopolysiloxanes décrits dans la demande de brevet publiée sous le numéro WO 93/05762 et dont l'enseignement est, à cet égard, totalement inclus dans la présente demande à titre de référence.

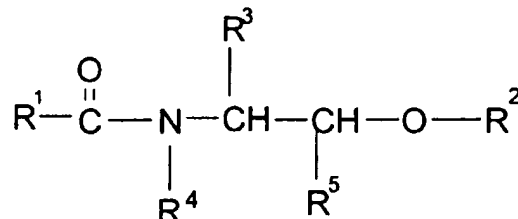
Selon un mode de réalisation particulièrement préféré de la présente invention, les silicones utilisées sont choisies parmi les diorganopolysiloxanes (huiles, gommes ou résines), de préférence les polydialkylsiloxanes ou les polyalkylarylsiloxanes, et encore plus préférentiellement les polydiméthylsiloxanes éventuellement modifiés.

Les gommes de silicone sont particulièrement préférées et en particulier celles de polydialkylsiloxanes ou de polyalkylarylsiloxanes. Elles peuvent être utilisées seules ou en mélange dans un solvant choisi par exemple parmi les silicones volatiles, les huiles polydiméthylsiloxane ou polyphénylméthylsiloxane, les isoparaffines, le pentane, le dodécane ou leurs mélanges.

Les agents de conditionnement insolubles peuvent également être choisis parmi les composés amides comportant au moins une chaîne grasse comprenant de préférence de 8 à 40 atomes de carbone.

On peut par exemple utiliser l'amide érucique proposé sous la dénomination CRODAMIDE ER par la société CRODA, ou l'amide béhénique proposé sous la dénomination KEMAMIDE B par la société WITCO.

- 5 Les composés amides préférés selon l'invention peuvent répondre à la formule générale (1) :



dans laquelle :

- 10 - R¹ désigne soit un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, C₉-C₃₀, ce radical pouvant être substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle éventuellement estérifié par un acide gras saturé ou insaturé en C₁₆-C₃₀ ; soit un radical R''-(NR-CO)_n-R' dans lequel n est égal à 0 ou 1, R désigne hydrogène ou hydroxyéthyle, R' et R'' sont des radicaux hydrocarbonés dont la
15 somme des atomes de carbone est comprise entre 9 et 30, R' étant un radical divalent.
- R² désigne un atome d'hydrogène ou un radical (glycosyle)_n, (galactosyle)_m ou sulfogalactosyle, dans lesquels n est un entier variant de 1 à 4 et m est un entier
20 variant de 1 à 8 ;
- R³ désigne un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné en C₁₆-C₂₇, saturé ou insaturé, ce radical pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C₁-C₁₄ ; R³ peut également désigner un radical α-hydroxyalkyle en C₁₅-C₂₆, le
25 groupement hydroxyle étant éventuellement estérifié par un α-hydroxyacide en C₁₆-C₃₀.
- R⁴ désigne un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné en C₁₆-C₂₇, saturé ou insaturé ou un radical -CH₂-CHOH-CH₂-O-R⁶ dans lequel R⁶ désigne un radical
30 hydrocarboné en C₁₀-C₂₆
- R⁵ désigne un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné en C₁-C₄ mono ou polyhydroxylé.
- 35 Parmi les composés de formule (1), on préfère les céramides et/ou glycoscéramides décrites par DOWNING dans Arch. Dermatol, Vol. 123, 1381-1384, 1987, ou celles décrites dans la demande de brevet français FR-2673 79, dont les enseignements sont ici inclus à titre de référence.

Les céramides plus particulièrement préférés selon l'invention sont les composés de formule (1) pour lesquels R¹ désigne un alkyle saturé ou insaturé dérivé d'acides gras en C₁₆-C₂₂ ; R² désigne un atome d'hydrogène ; et R³ désigne un radical linéaire saturé en C₁₅.

5

De tels composés sont par exemple :

- la N-linoléoyldihydrosphingosine,
 - la N-oléoyldihydrosphingosine,
 - la N-palmitoyldihydrosphingosine,
 - 10 - la N-stéaroyldihydrosphingosine,
 - la N-béhénoyldihydrosphingosine,
- ou les mélanges de ces composés.

On peut également utiliser les composés de formule (1) pour lesquels R¹ désigne un radical alkyle saturé ou insaturé dérivé d'acides gras ; R² désigne un radical galactosyle ou sulfogalactosyle ; et R³ désigne un groupement -CH=CH-(CH₂)₁₂-CH₃.

A titre d'exemple, on peut citer le produit constitué d'un mélange de glycosphingolipides, vendu sous la dénomination commerciale GLYCOCER par la société WAITAKI INTERNATIONAL BIOSCIENCES.

On peut également utiliser les composés de formule (1) décrits dans les demandes de brevet EP-A-0227994 et WO94/07844.

25

De tels composés sont par exemple le QUESTAMIDE H (bis-(N-hydroxyéthyl N-cétyl) malonamide) vendu par la société QUEST, le N-(2-hydroxyéthyl)-N-(3-cétyloxy-2-hydroxypropyl)amide d'acide cétylique .

On peut également utiliser le N-docasanoyl N-méthyl-D-glucamine décrit dans la demande de brevet WO92/05764.

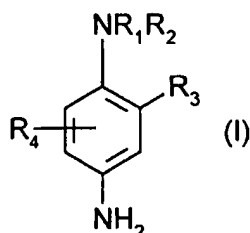
Le ou les agents de conditionnement sont présents dans les compositions conformes à l'invention dans des proportions généralement comprises entre 0,001 et 10% en poids, de préférence de 0,01 à 5 % en poids, et encore plus particulièrement de 0,1 à 2% en poids par rapport au poids total de la composition.

La nature de la ou des colorants d'oxydation utilisées dans la composition tinctoriale prête à l'emploi n'est pas critique. Ils sont choisis parmi les bases d'oxydation et/ou les coupleurs.

Les bases d'oxydation peuvent notamment être choisies parmi les paraphénylènediamines, les bases doubles, les para-aminophénols, les ortho aminophénols et les bases d'oxydation hétérocycliques.

45

Parmi les paraphénylènediamines utilisables à titre de base d'oxydation dans les composition tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés de formule (I) suivante et leurs sels d'addition avec un acide :



5

dans laquelle :

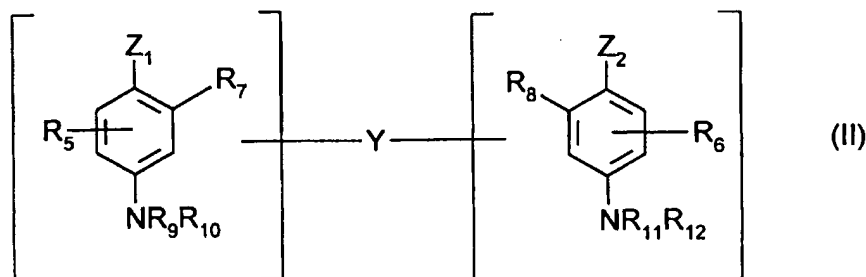
- R₁ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄), alkyle en C₁-C₄ substitué par un groupement azoté, phényle ou 4'-aminophényle ;
 - R₂ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, polyhydroxyalkyle en C₂-C₄, alcoxy(C₁-C₄)alkyle(C₁-C₄) ou alkyle en C₁-C₄ substitué par un groupement azoté ;
 - R₃ représente un atome d'hydrogène, un atome d'halogène tel qu'un atome de chlore, de brome, d'iode ou de fluor, un radical alkyle en C₁-C₄, monohydroxyalkyle en C₁-C₄, hydroxyalcoxy en C₁-C₄, acétylaminoalcoxy en C₁-C₄, mésylaminoalcoxy en C₁-C₄ ou carbamoylaminoalcoxy en C₁-C₄ ;
 - R₄ représente un atome d'hydrogène, d'halogène ou un radical alkyle en C₁-C₄.
- Parmi les groupements azotés de la formule (I) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl(C₁-C₄)amino, dialkyl(C₁-C₄)amino, trialkyl(C₁-C₄)amino, monohydroxyalkyl(C₁-C₄)amino, imidazolinium et ammonium.

Parmi les paraphénylènediamines de formule (I) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,5-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diéthyl paraphénylènediamine, la N,N-dipropyl paraphénylènediamine, la 4-amino N,N-diéthyl 3-méthyl aniline, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 2-méthyl aniline, la 4-N,N-bis-(β-hydroxyéthyl)amino 2-chloro aniline, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-fluoro paraphénylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la N-(β-hydroxypropyl) paraphénylènediamine, la 2-hydroxyméthyl paraphénylènediamine, la N,N-diméthyl 3-méthyl paraphénylènediamine, la N,N-(éthyl, β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la N-(β,γ-dihydroxypropyl) paraphénylènediamine, la N-(4'-aminophényl) paraphénylènediamine, la N-phényl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, la N-(β-méthoxyéthyl) paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les paraphénylènediamines de formule (I) ci-dessus, on préfère tout particulièrement la paraphénylènediamine, la paratoluylènediamine, la 2-isopropyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthyl paraphénylènediamine, la 2-β-hydroxyéthoxy paraphénylènediamine, la 2,6-diméthyl paraphénylènediamine, la 2,6-diéthyl paraphénylènediamine, la 2,3-diméthyl paraphénylènediamine, la N,N-bis-(β-hydroxyéthyl) paraphénylènediamine, la 2-chloro paraphénylènediamine, la 2-β-acétylaminoéthoxy paraphénylènediamine, et leurs sels d'addition avec un acide.

- 10 Selon l'invention, on entend par bases doubles, les composés comportant au moins deux noyaux aromatiques sur lesquels sont portés des groupements amino et/ou hydroxyle.

- 15 Parmi les bases doubles utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (II) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



20

dans laquelle :

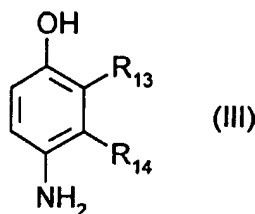
- Z_1 et Z_2 , identiques ou différents, représentent un radical hydroxyle ou $-NH_2$ pouvant être substitué par un radical alkyle en C_1-C_4 ou par un bras de liaison Y ;
 - le bras de liaison Y représente une chaîne alkylène comportant de 1 à 14 atomes de carbone, linéaire ou ramifiée pouvant être interrompue ou terminée par un ou plusieurs groupements azotés et/ou par un ou plusieurs hétéroatomes tels que des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, et éventuellement substituée par un ou plusieurs radicaux hydroxyle ou alcoxy en C_1-C_6 ;
 - R_5 et R_6 représentent un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , monohydroxyalkyle en C_1-C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , aminoalkyle en C_1-C_4 ou un bras de liaison Y ;
 - R_7 , R_8 , R_9 , R_{10} , R_{11} et R_{12} , identiques ou différents, représentent un atome d'hydrogène, un bras de liaison Y ou un radical alkyle en C_1-C_4 ;
- 35 étant entendu que les composés de formule (II) ne comportent qu'un seul bras de liaison Y par molécule.

- 40 Parmi les groupements azotés de la formule (II) ci-dessus, on peut citer notamment les radicaux amino, monoalkyl(C_1-C_4)amino, dialkyl(C_1-C_4)amino, trialkyl(C_1-C_4)amino, monohydroxyalkyl(C_1-C_4)amino, imidazolinium et ammonium.

Parmi les bases doubles de formules (II) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) éthylènediamine, la N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4-aminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(4-méthylaminophényl) tétraméthylènediamine, la N,N'-bis-(éthyl) N,N'-bis-(4'-amino, 3'-méthylphényl) éthylènediamine, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi ces bases doubles de formule (II), le N,N'-bis-(β -hydroxyéthyl) N,N'-bis-(4'-aminophényl) 1,3-diamino propanol, le 1,8-bis-(2,5-diaminophénoxy)-3,5-dioxaoctane ou l'un de leurs sels d'addition avec un acide sont particulièrement préférés.

Parmi les para-aminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut notamment citer les composés répondant à la formule (III) suivante, et leurs sels d'addition avec un acide :



dans laquelle :

- R_{13} représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C_1 - C_4 , monohydroxyalkyle en C_1 - C_4 , alcoxy(C_1 - C_4)alkyle(C_1 - C_4), aminoalkyle en C_1 - C_4 ou hydroxyalkyl(C_1 - C_4)aminoalkyle en C_1 - C_4 ,
- R_{14} représente un atome d'hydrogène ou d'halogène, un radical alkyle en C_1 - C_4 , monohydroxyalkyle en C_1 - C_4 , polyhydroxyalkyle en C_2 - C_4 , aminoalkyle en C_1 - C_4 , cyanoalkyle en C_1 - C_4 ou alcoxy(C_1 - C_4)alkyle(C_1 - C_4), étant entendu qu'au moins un des radicaux R_{13} ou R_{14} représente un atome d'hydrogène.

Parmi les para-aminophénols de formule (III) ci-dessus, on peut plus particulièrement citer le para-aminophénol, le 4-amino 3-méthyl phénol, le 4-amino 3-fluoro phénol, le 4-amino 3-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthyl phénol, le 4-amino 2-hydroxyméthyl phénol, le 4-amino 2-méthoxyméthyl phénol, le 4-amino 2-aminométhyl phénol, le 4-amino 2-(β -hydroxyéthyl aminométhyl) phénol, le 4-amino 2-fluoro phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les orthoaminophénols utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer le 2-amino phénol, le 2-amino 5-méthyl phénol, le 2-amino 6-méthyl phénol, le 5-acétamido 2-amino phénol, et leurs sels d'addition avec un acide.

Parmi les bases hétérocycliques utilisables à titre de bases d'oxydation dans les compositions tinctoriales conformes à l'invention, on peut plus particulièrement citer les dérivés pyridiniques, les dérivés pyrimidiniques, les dérivés pyrazoliques, les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques, et leurs sels d'addition avec un acide.

5

Parmi les dérivés pyridiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets GB 1 026 978 et GB 1 153 196, comme la 2,5-diamino pyridine, la 2-(4-méthoxyphényl)amino 3-amino pyridine, la 2,3-diamino 6-méthoxy pyridine, la 2-(β-méthoxyéthyl)amino 3-amino 6-méthoxy pyridine, la 3,4-diamino pyridine, et leurs sels d'addition avec un acide.

10

Parmi les dérivés pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits par exemple dans les brevets allemand DE 2 359 399 ou japonais JP 88-169 571 et JP 91-333 495 ou demandes de brevet WO 96/15765, comme la 2,4,5,6-tétra-aminopyrimidine, la 4-hydroxy 2,5,6-triaminopyrimidine, la 2-hydroxy 4,5,6-triaminopyrimidine, la 2,4-dihydroxy 5,6-diaminopyrimidine, la 2,5,6-triaminopyrimidine, et leurs sels d'addition avec un acide.

15

Parmi les dérivés pyrazoliques, on peut plus particulièrement citer les composés décrits dans les brevets DE 3 843 892, DE 4 133 957 et demandes de brevet WO 94/08969, WO 94/08970, FR-A-2 733 749 et DE 195 43 988 comme le 4,5-diamino 1-méthyl pyrazole, le 3,4-diamino pyrazole, le 4,5-diamino 1-(4'-chlorobenzyl) pyrazole, le 4,5-diamino 1,3-diméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-phényl pyrazole, le 4,5-diamino 1-méthyl 3-phényl pyrazole, le 4-amino 1,3-diméthyl 5-hydrazino pyrazole, le 1-benzyl 4,5-diamino 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-tert-butyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-tert-butyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-(β-hydroxyéthyl) 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-(4'-méthoxyphényl) pyrazole, le 4,5-diamino 1-éthyl 3-hydroxyméthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-méthyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-hydroxyméthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4,5-diamino 3-méthyl 1-isopropyl pyrazole, le 4-amino 5-(2'-aminoéthyl)amino 1,3-diméthyl pyrazole, le 3,4,5-triamino pyrazole, le 1-méthyl 3,4,5-triamino pyrazole, le 3,5-diamino 1-méthyl 4-méthylamino pyrazole, le 3,5-diamino 4-(β-hydroxyéthyl)amino 1-méthyl pyrazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

20

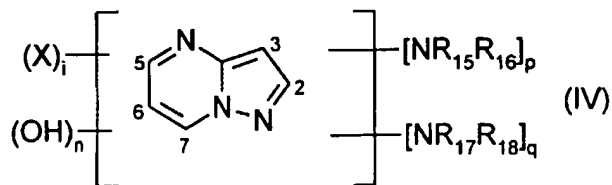
25

30

35

Parmi les dérivés pyrazolo-pyrimidiniques, on peut plus particulièrement citer les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (IV) suivante, leurs sels d'addition avec un acide ou avec une base et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique :

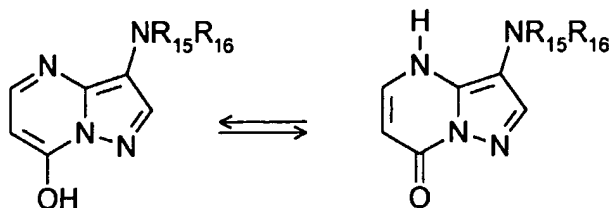
40



dans laquelle :

- R_{15} , R_{16} , R_{17} et R_{18} , identiques ou différents désignent, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , un radical aryle, un radical hydroxyalkyle en C_1-C_4 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , un radical (C_1-C_4) alkoxy alkyle en C_1-C_4 , un radical aminoalkyle en C_1-C_4 (l'amine pouvant être protégée par un radical acétyle, uréido ou sulfonyl), un radical (C_1-C_4) alkylamino alkyle en C_1-C_4 , un radical di- $[(C_1-C_4)$ alkyl] amino alkyle en C_1-C_4 (les radicaux dialkyles pouvant former un cycle carboné ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons), un radical hydroxy (C_1-C_4) alkyl- ou di-[hydroxy (C_1-C_4) alkyl]-amino alkyle en C_1-C_4 ;
- 10 - les radicaux X désignent, identiques ou différents, un atome d'hydrogène, un radical alkyle en C_1-C_4 , un radical aryle, un radical hydroxyalkyle en C_1-C_4 , un radical polyhydroxyalkyle en C_2-C_4 , un radical amino alkyle en C_1-C_4 , un radical (C_1-C_4) alkyl amino alkyle en C_1-C_4 , un radical di- $[(C_1-C_4)$ alkyl] amino alkyle en C_1-C_4 (les dialkyles pouvant former un cycle carboné ou un hétérocycle à 5 ou 6 chaînons), un radical hydroxy (C_1-C_4) alkyl ou di-[hydroxy (C_1-C_4) alkyl]amino alkyle en C_1-C_4 , un radical amino, un radical (C_1-C_4) alkyl- ou di- $[(C_1-C_4)$ alkyl]-amino ; un atome d'halogène, un groupe acide carboxylique, un groupe acide sulfonique ;
- 20 - i vaut 0, 1, 2 ou 3 ;
- p vaut 0 ou 1 ;
- q vaut 0 ou 1 ;
- n vaut 0 ou 1 ;
- sous réserve que :
- 25 - la somme $p + q$ est différente de 0 ;
- lorsque $p + q$ est égal à 2, alors n vaut 0 et les groupes $NR_{15}R_{16}$ et $NR_{17}R_{18}$ occupent les positions (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) ou (3,7) ;
- lorsque $p + q$ est égal à 1 alors n vaut 1 et le groupe $NR_{15}R_{16}$ (ou $NR_{17}R_{18}$) et le groupe OH occupent les positions (2,3) ; (5,6) ; (6,7) ; (3,5) ou (3,7) ;
- 30 Lorsque les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (IV) ci-dessus sont telles qu'elles comportent un groupe hydroxyle sur l'une des positions 2, 5 ou 7 en α d'un atome d'azote, il existe un équilibre tautomérique représenté par exemple par le schéma suivant :

35



40

Parmi les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (IV) ci-dessus on peut notamment citer :

- la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- la 2,5-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- la pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;

- la 2,7-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,5-diamine ;
 - le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ol
 - le 3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-5-ol
 - le 2-(3-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-7-ylamino)-éthanol
 - 5 - le 2-(7-amino pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidin-3-ylamino)-éthanol
 - le 2-[(3-Amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol
 - le 2-[(7-Amino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-yl)-(2-hydroxy-éthyl)-amino]-éthanol
 - la 5,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - la 2,6-diméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
 - 10 - la 2, 5, N 7, N 7-tetraméthyl pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidine-3,7-diamine ;
- et leurs sels d'addition et leurs formes tautomères, lorsqu'il existe un équilibre tautomérique.

- 15 Les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (IV) ci-dessus peuvent être préparées par cyclisation à partir d'un aminopyrazole selon les synthèses décrites dans les références suivantes :

- EP 628559 BEIERSDORF-LILLY
- R. Vishdu, H. Navedul, Indian J. Chem., 34b (6), 514, 1995.
- 20 - N.S. Ibrahim, K.U. Sadek, F.A. Abdel-Al, Arch. Pharm., 320, 240, 1987.
- R.H. Springer, M.B. Scholten, D.E. O'Brien, T. Novinson, J.P. Miller, R.K. Robins, J. Med. Chem., 25, 235, 1982.
- T. Novinson, R.K. Robins, T.R. Matthews, J. Med. Chem., 20, 296, 1977.
- US 3907799 ICN PHARMACEUTICALS

- 25 Les pyrazolo-[1,5-a]-pyrimidines de formule (IV) ci-dessus peuvent également être préparées par cyclisation à partir d'hydrazine selon les synthèses décrites dans les références suivantes :

- 30 - A. McKillop et R.J. Kobilecki, Heterocycles, 6(9), 1355, 1977.
- E. Alcade, J. De Mendoza, J.M. Marcia-Marquina, C. Almera, J. Elguero, J. Heterocyclic Chem., 11(3), 423, 1974.
- K. Saito, I. Hori, M. Higarashi, H. Midorikawa, Bull. Chem. Soc. Japan, 47(2), 476, 1974.

- 35 La ou les bases d'oxydation représentent de préférence de 0,0005 à 12 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale conforme à l'invention, et encore plus préférentiellement de 0,005 à 6 % en poids environ de ce poids.

- 40 Le ou les coupleurs pouvant être utilisés dans la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention sont ceux classiquement utilisés dans les compositions de teinture d'oxydation, c'est-à-dire des méta-phénylènediamines, des méta-aminophénols, des métadiphénols, des coupleurs hétérocycliques, et leurs sels d'addition avec un acide.

- 45 Ces coupleurs peuvent notamment être choisis parmi le 2-méthyl-5-amino-phénol, le 5-N-(β -hydroxyéthyl)-amino-2-méthyl-phénol, le 3-amino-phénol, le 1,3-dihydroxy-benzène, le 1,3-dihydroxy-2-méthyl-benzène, le 4-chloro-1,3-dihydroxy-benzène, le

2,4-diamino-1-(β -hydroxyéthoxy)-benzène, le 2-amino-4-(β -hydroxyéthylamino)-1-méthoxy-benzène, le 1,3-diamino-benzène, le 1,3-bis-(2,4-diaminophénoxy)-propane, le sésamol, l' α -naphтол, le 6-hydroxy-indole, le 4-hydroxy-indole, le 4-hydroxy-N-méthyl-indole, la 6-hydroxy-indoline, la 2,6-dihydroxy-4-méthyl-pyridine, le 5 1-H-3-méthyl-pyrazole-5-one, le 1-phényl-3-méthyl-pyrazole-5-one, le 2,6-diméthyl-pyrazolo-[1,5-b]-1,2,4-triazole, le 2,6-diméthyl-[3,2-c]-1,2,4-triazole, le 6-méthyl-pyrazolo-[1,5-a]-benzimidazole, et leurs sels d'addition avec un acide.

10 Ces coupleurs représentent de préférence de 0,0001 à 10 % en poids environ du poids total de la composition tinctoriale prête à l'emploi et encore plus préférentiellement de 0,005 à 5 % en poids environ de ce poids.

15 D'une manière générale, les sels d'addition avec un acide des colorants d'oxydation utilisables dans le cadre des compositions tinctoriales de l'invention (bases d'oxydation et coupleurs) sont notamment choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates et les tartrates, les lactates et les acétates.

20 La composition tinctoriale de l'invention peut encore contenir, en plus des colorants d'oxydation définis ci-dessus, des colorants directs pour enrichir les nuances en reflets. Ces colorants directs peuvent notamment alors être choisis parmi les colorants nitrés, azoïques ou anthraquinoniques.

25 La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peut également renfermer divers adjuvants utilisés classiquement dans les compositions pour la teinture des cheveux, tels que des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères, des agents épaississants, des agents antioxydants, des enzymes différentes des laccases utilisées conformément à l'invention telles que par exemple des peroxydases ou des oxydo-réductases à 2 électrons, des agents de pénétration, 30 des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents filmogènes, des agents filtrants, des vitamines, des agents conservateurs, des agents opacifiants.

35 Bien entendu, l'homme de l'art veillera à choisir ce ou ces éventuels composés complémentaires de manière telle que les propriétés avantageuses attachées intrinsèquement à la composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention ne soient pas, ou substantiellement pas, altérées par la ou les adjonctions envisagées.

40 La composition tinctoriale prête à l'emploi conforme à l'invention peut se présenter sous des formes diverses, telles que sous forme de liquides, de crèmes, de gels, éventuellement pressurisés, ou sous toute autre forme appropriée pour réaliser une teinture des fibres kératiniques, et notamment des cheveux humains. Dans ce cas, le ou les colorants d'oxydation et la ou les laccases sont présents au sein de 45 la même composition prête à l'emploi, et par conséquent ladite composition doit être exempte d'oxygène gazeux, de manière à éviter toute oxydation prématurée du ou des colorants d'oxydation.

L'invention a également pour objet un procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux mettant en oeuvre la composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie précédemment.

5

Selon ce procédé, on applique sur les fibres au moins une composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie précédemment, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée, après quoi on rince, on lave éventuellement au shampoing, on rince à nouveau et on sèche.

10

Le temps nécessaire au développement de la coloration sur les fibres kératiniques est généralement compris entre 3 et 60 minutes et encore plus précisément 5 et 40 minutes.

15

Selon une forme de réalisation particulière de l'invention, le procédé comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation tel que défini précédemment et, d'autre part, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins

20

une enzyme de type laccase et au moins un agent de conditionnement insoluble dans les milieux aqueux tel que défini précédemment, puis à procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques.

25

Selon une forme de réalisation particulière de l'invention, l'agent de conditionnement insoluble peut être incorporé dans la composition (A).

30

Un autre objet de l'invention est un dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture ou tout autre système de conditionnement à plusieurs compartiments dont un premier compartiment renferme la composition (A) telle que définie ci-dessus et un second compartiment renferme la composition (B) telle que définie ci-dessus. Ces dispositifs peuvent être équipés d'un moyen permettant de délivrer sur les cheveux le mélange souhaité, tel que les dispositifs décrits dans le brevet FR-2 586 913 au nom de la demanderesse.

35

Le milieu approprié pour les fibres kératiniques (ou support) des compositions tinctoriales prêtes à l'emploi des fibres kératiniques conformes à l'invention est généralement constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique pour solubiliser les composés qui ne seraient pas suffisamment solubles dans l'eau. A titre de solvant organique, on peut par exemple citer les alcanols en C_1 - C_4 , tels que l'éthanol et l'isopropanol ainsi que les alcools aromatiques comme l'alcool benzylique, les produits analogues et leurs mélanges.

40

45

Les solvants peuvent être présents dans des proportions de préférence comprises entre 1 et 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition tinctoriale, et encore plus préférentiellement entre 5 et 30 % en poids environ.

Le pH des compositions tinctoriales prêtes à l'emploi des fibres kératiniques conformes à l'invention est choisi de telle manière que l'activité enzymatique de la laccase ne soit pas altérée. Il varie généralement de 4 à 11 environ, et plus préférentiellement de 6 à 9 environ.

5

Des exemples concrets illustrant l'invention vont maintenant être donnés.

Dans ce qui suit ou ce qui précède, sauf mention contraire, les pourcentages sont exprimés en poids. Les exemples suivants illustrent l'invention sans présenter un caractère limitatif.

10

EXEMPLE 1 :

Composition de teinture

On a préparé la composition tinctoriale prête à l'emploi suivante (teneurs en grammes) :

15

- Laccase issue de <i>Rhus vernicifera</i> à 180 unités / mg, commercialisée par la société SIGMA	1,8 g
- Alkyl (C ₈ -C ₁₀) polyglucoside en solution aqueuse à 60 % de matière active (M.A.) vendu sous la dénomination ORAMIX CG110 par la société SEPPIC	16,5 g
- Paraphénylènediamine	0,254 g
- Dichlorhydrate de 2,4-diaminophénoxyéthanol	0,260 g
- Myristate d'isopropyle	0,7 g
- Agent de pH	qs pH 6,5
- Eau déminéralisée	qsp 100 g

25

Cette composition tinctoriale prête à l'emploi a été appliquée sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs pendant 40 minutes à 30°C. Les cheveux ont ensuite été rincés, lavés avec un shampoing standard, puis séchés. On obtient des mèches de cheveux teintes en gris bleuté.

30

Dans cet exemple, 1,8 g de laccase issue de *Rhus vernicifera* à 180 unités/mg peut être remplacé par 1g de laccase issue de *Pyricularia Orizae* à 100 unités/mg vendue par la société I.C.N.

35

EXEMPLE 2 :**Composition de teinture**

On a préparé la composition tinctoriale prête à l'emploi suivante (teneurs en grammes) :

5	- Laccase issue de <i>Rhus vernicifera</i> à 180 unités/mg commercialisée par la société SIGMA	1,8g
	- Alkyl (C ₈ -C ₁₀) polyglucoside en solution aqueuse à 60 % de matière active (M.A.) vendu sous la dénomination ORAMIX CG110 par la société SEPPIC	16,5 g
10	- Paraphénylènediamine	0,254 g
	- Dichlorhydrate de 2,4-diaminophénoxyéthanol	0,260 g
	- Diméthicone vendue sous le nom MIRASIL DM 500000 par la société RHONE POULENC	0,5 g
	- Ethanol	20,0 g
15	- Agent de pH	qs pH 6,5
	- Eau déminéralisée	qsp 100 g

20 Cette composition tinctoriale prête à l'emploi a été appliquée sur des mèches de cheveux gris naturels à 90 % de blancs pendant 40 minutes à 30°C. Les cheveux ont ensuite été rincés, lavés avec un shampoing standard, puis séchés.

On obtient des mèches de cheveux teintées en gris bleuté.

25 Dans cet exemple, 1,8 g de laccase issue de *Rhus vernicifera* à 180 unités/mg peut être remplacé par 1g de laccase issue de *Pyricularia Orizae* à 100 unités/mg vendue par la société I.C.N.

REVENDICATIONS

- 5 1. Composition prête à l'emploi pour la teinture par oxydation des fibres
kératiniques, en particulier des fibres kératiniques humaines et plus
particulièrement les cheveux humains, comprenant dans un support approprié
pour la teinture des fibres kératiniques :
(a) au moins une enzyme du type laccase
10 (b) au moins un agent de conditionnement insoluble dans les milieux aqueux ;
(c) au moins un colorant d'oxydation.
2. Composition selon la revendication 1, caractérisée par le fait que la ou les
laccases sont choisies parmi les laccases d'origine végétale, d'origine animale,
15 microbienne ou obtenues par biotechnologie.
3. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, où les laccases
sont choisies parmi celles produites par des végétaux effectuant la synthèse
chlorophyllienne.
20
4. Composition selon la revendication 3, où les laccases sont choisies parmi
celles que l'on retrouve dans les extraits des Anacardiacees ou des
Podocarpacees , de Rosmarinus off., de Solanum tuberosum, d'Iris sp., de
Coffea sp. , de Daucus carota, de Vinca minor, Persea americana, Catharethus
25 roseus, Musa sp., Malus pumila, Gingko biloba, Monotropa hypopithys (sucepin).
5. Composition selon la revendication 2, où les laccases sont choisies parmi
celles issues de Pyricularia Orizae, de Polyporus versicolor, de Rhizoctonia
praticola, de Rhus vernicifera, de Scytalidium, de Polyporus pinsitus, de
30 Myceliophthora thermophila, de Rhizoctonia solani ainsi que leurs variantes.
6. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisée par
le fait que la ou les laccases sont présentes dans des quantités allant de 0,5 à
200 lacu pour 100 g de composition.
35
7. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, où les agents de
conditionnement se présentent sous forme liquide, semi-solide ou solide et
préférence sous forme d'huile, de cire ou de gomme.
- 40 8. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, où les agents
de conditionnement sont choisis parmi les poly- α -oléfines, les huiles fluorées, les
huiles végétales, les cires naturelles, les cires fluorées, les gommes fluorées et
les esters d'acides gras, les silicones insolubles, les composés amides
comportant au moins une chaîne grasse ; lesdits agents pouvant être présents
45 sous forme de mélanges.
9. Composition selon la revendication 8, où les poly- α -oléfines sont choisis
parmi celles :

- de type polybutène, hydrogéné ou non, et de préférence polyisobutène, hydrogéné ou non ;
- de type polydécène, hydrogéné ou non.

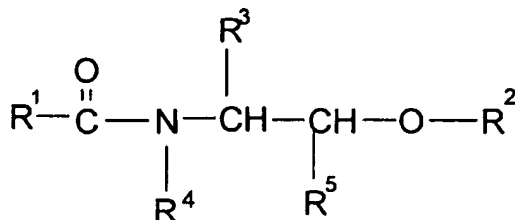
5 10. Composition selon la revendication 8, où les esters d'acides gras sont choisis parmi les palmitates d'éthyle et d'isopropyle, le palmitate d'éthyl-2-héxyle, le palmitate de 2-octyl-décyle, les myristates d'alkyles tels que le myristate d'isopropyle, de butyle, de cétyle, de 2-octyl-dodécyle, le stéarate d'hexyle, le stéarate de butyle, le malate de dioctyle, le laurate d'hexyle, le laurate de 2-hexyl-décyle et l'isonononate d'isononyl,

15 11. Composition selon la revendication 8, où les silicones sont choisies parmi les polydialkylsiloxanes, les polyalkylarylsiloxanes, les polydiaryldialkylsiloxanes éventuellement modifiés, de préférence les polydialkylsiloxanes ou les polyalkylarylsiloxanes, et encore plus préférentiellement les polydiméthylsiloxanes éventuellement modifiés.

20 12. Composition selon la revendication 11, où les silicones sont choisies parmi les gommes de polydialkylsiloxanes, les gommes de polyalkylarylsiloxanes et sont utilisées seules ou en mélanges dans un solvant ..

13. Composition selon la revendication 8, où les composés amides comportant au moins une chaîne grasse comprennent de 8 à 40 atomes de carbone.

25 14. Composition selon la revendication 8, où les composés amides répondent à la formule générale (1) :



dans laquelle :

30 - R¹ désigne soit un radical hydrocarboné, linéaire ou ramifié, saturé ou insaturé, C₉-C₃₀, ce radical pouvant être substitué par un ou plusieurs groupements hydroxyle éventuellement estérifié par un acide gras saturé ou insaturé en C₁₆-C₃₀ ; soit un radical R''-(NR-CO)_n-R' dans lequel n est égal à 0 ou 1, R désigne hydrogène ou hydroxyéthyle, R' et R'' sont des radicaux hydrocarbonés dont la somme des atomes de carbone est comprise entre 9 et 30, R' étant un radical divalent.

35 - R² désigne un atome d'hydrogène ou un radical (glycosyle)_n, (galactosyle)_m ou sulfogalactosyle, dans lesquels n est un entier variant de 1 à 4 et m est un entier variant de 1 à 8 ;

40

- R³ désigne un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné en C₁₆-C₂₇, saturé ou insaturé, ce radical pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux alkyle en C₁-C₁₄ ; R³ peut également désigner un radical α -hydroxyalkyle en C₁₅-C₂₆, le groupement hydroxyle étant éventuellement estérifié par un α -hydroxyacide en C₁₆-C₃₀.
- R⁴ désigne un atome d'hydrogène, un radical hydrocarboné en C₁₆-C₂₇, saturé ou insaturé ou un radical -CH₂-CHOH-CH₂-O-R⁶ dans lequel R⁶ désigne un radical hydrocarboné en C₁₀-C₂₆
- R⁵ désigne un atome d'hydrogène ou un radical hydrocarboné en C₁-C₄ mono ou polyhydroxylé.
15. Composition selon la revendication 14, où les composés amides répondent à la formule générale (1) dans laquelle R¹ désigne un alkyle saturé ou insaturé dérivé d'acides gras en C₁₆-C₂₂ ; R² désigne un atome d'hydrogène ; et R³ désigne un radical linéaire saturé en C₁₅.
16. Composition selon la revendication 14 ou 15, où les composés amides sont choisis parmi :
- la N-linoléoyldihydrosphingosine,
 - la N-oléoyldihydrosphingosine,
 - la N-palmitoyldihydrosphingosine,
 - la N-stéaroyldihydrosphingosine,
 - la N-béhenoyldihydrosphingosine,
- ou les mélanges de ces composés.
17. Composition selon la revendication 14, où les composés amides répondent à la formule générale (1) dans laquelle R¹ désigne un radical alkyle saturé ou insaturé dérivé d'acides gras ; R² désigne un radical galactosyle ou sulfogalactosyle ; et R³ désigne un groupement -CH=CH-(CH₂)₁₂-CH₃.
18. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, où les agents de conditionnement sont présents dans des proportions allant de 0,001 à 10% en poids, de préférence de 0,01 à 5 % en poids, et encore plus particulièrement de 0,1 à 2% en poids par rapport au poids total de la composition.
19. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisée par le fait que les colorants d'oxydation sont des bases d'oxydation choisies parmi les ortho- ou para- phénylènediamines, les bis-phénylalkylènediamines, les ortho- ou para- aminophénols, et les bases hétérocycliques, ainsi que les sels d'addition de ces composés avec un acide.
20. Composition selon la revendication 19, caractérisée par le fait que les bases d'oxydation sont présentes dans des concentrations allant de 0,0005 à 12% en poids par rapport au poids total de la composition.

21. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 18, caractérisée par le fait que les colorants d'oxydation sont des coupleurs choisis parmi les métaphénylènediamines, les métaaminophénols, les métadiphénols, les coupleurs hétérocycliques, et les sels d'addition de ces composés avec un acide.
22. Composition selon la revendication 21, caractérisée par le fait que les coupleurs sont présents dans des concentrations allant de 0,0001 à 10% en poids par rapport au poids total de la composition.
23. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 22, caractérisée par le fait que les sels d'addition avec un acide des colorants sont choisis parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les sulfates, les tartrates, les lactates et les acétates.
24. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 23, caractérisée par le fait qu'elle contient en outre des colorants directs.
25. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 24, caractérisée par le fait que le milieu approprié pour les fibres kératiniques (ou support) est constitué par de l'eau ou par un mélange d'eau et d'au moins un solvant organique.
26. Composition selon la revendication 25, caractérisée par le fait que les solvants organiques peuvent être présents dans des proportions de préférence allant 1 à 40 % en poids environ par rapport au poids total de la composition, et encore plus préférentiellement allant de 5 à 30 % en poids environ.
27. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 26, caractérisée par le fait que le pH varie de 4 à 11 environ, et de préférence de 6 à 9 environ.
28. Composition selon l'une quelconque des revendications 1 à 27, caractérisée par le fait qu'elle contient en plus au moins un adjuvant cosmétique utilisé classiquement dans les compositions pour la teinture, choisi dans le groupe constitué par des agents tensio-actifs anioniques, cationiques, non-ioniques, amphotères, zwitterioniques ou leurs mélanges, des polymères, des agents épaississants, des agents antioxydants, des enzymes différentes des laccases, des agents de pénétration, des agents séquestrants, des parfums, des tampons, des agents dispersants, des agents filmogènes, des agents filtrants, des vitamines, des agents conservateurs, des agents opacifiants.
29. Procédé de teinture des fibres kératiniques et en particulier des fibres kératiniques humaines telles que les cheveux, caractérisé par le fait qu'on applique sur lesdites fibres au moins une composition tinctoriale prête à l'emploi telle que définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 28, pendant un temps suffisant pour développer la coloration désirée.

30. Procédé selon la revendication 29, caractérisé par le fait qu'il comporte une étape préliminaire consistant à stocker sous forme séparée, d'une part, une composition (A) comprenant, dans un milieu approprié pour la teinture, au moins un colorant d'oxydation tel que défini dans l'une quelconque des revendications
- 5 précédentes et d'autre part, une composition (B) renfermant, dans un milieu approprié pour les fibres kératiniques, au moins une enzyme du type laccase telle que définie dans l'une quelconque des revendications précédentes puis à
- 10 procéder à leur mélange au moment de l'emploi avant d'appliquer ce mélange sur les fibres kératiniques ; la composition (A) ou la composition (B) contenant l'agent de conditionnement tel que défini dans les revendications précédentes.
31. Dispositif à plusieurs compartiments ou "kit" de teinture, caractérisé par le fait qu'il comporte un premier compartiment renfermant la composition (A) telle que
- 15 définie dans la revendication 30 et un second compartiment renfermant la composition (B) telle que définie dans la revendication 30.

REPUBLIQUE FRANÇAISE

**INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE**

RAPPORT DE RECHERCHE PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 555561
FR 9800251

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Categorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
D,Y	EP 0 504 005 A (PERMA SA) 16 septembre 1992 * le document en entier *	1-31
Y	FR 2 740 035 A (OREAL) 25 avril 1997 * le document en entier *	1-31
D,A	FR 2 694 018 A (OREAL) 28 janvier 1994 * le document en entier *	1-31
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		A61K
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
19 novembre 1998		Sierra Gonzalez, M
<p>CATÉGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons</p> <p>& : membre de la même famille, document correspondant</p>		